

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ NaCl–2CsCl

Волкович В.А., Иванов А.Б.*, Якимов С.М., Голованова О.А., Сухих В.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: chuvash@yandex.ru

ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF RARE EARTH ELEMENTS IN NaCl–2CsCl EUTECTIC BASED MELTS

Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Golovanova O.A., Sukhikh V.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electronic absorption spectra of trivalent rare earth elements were measured in the melts based on NaCl–2CsCl eutectic in the wavelength ranges of 190–1350 and 1450–1700 nm. The measurements were performed at 550–850 °C. EAS of Y, La, Ce and Lu containing melts have no absorption bands in the visible and near IR regions. For the remaining REEs (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) the absorption bands in the EAS were assigned to the corresponding f – f electron transitions. The Stark effect was observed for Yb(III) $F_{5/2}$ excited state. Increasing temperature leads to decreasing intensity of the absorption bands, except for the bands resulting from hypersensitive transitions. Beer's law was confirmed up to 0.5 M solutions of REE.

Солевые расплавы являются перспективными рабочими средами для реализации инновационных технологий, в том числе и при производстве редкоземельных элементов и их соединений. Для разработки новых и оптимизации существующих технологических процессов необходима информация о свойствах ионов РЗЭ в рабочих электролитах. Ионы металлов с частично заполненными и f -оболочками, к которым относится большинство РЗЭ(III), обладают характерными электронными спектрами поглощения (ЭСП), обусловленными f – f переходами. ЭСП могут быть использованы для идентификации ионов, определения их концентрации, а также для оценки координационного состояния РЗЭ в ионных расплавах.

В настоящей работе были измерены ЭСП расплавов на основе NaCl–2CsCl, содержащих комплексные ионы РЗЭ(III): Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu в диапазонах 190–1350 и 1450–1700 нм при 550–850 °C; определены величины коэффициентов молярного поглощения.

В ЭСП ионов Y(III) и La(III) (электронная конфигурация $4d^0 5s^0$ и $5d^0 6s^0$ соответственно) отсутствуют полосы поглощения в видимой области. Также относится и к ионам Lu(III), f^{14} -конфигурация. Для ионов Ce(III), f^1 -конфигурация, отмечается единственный электронный переход $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, который проявляется в спектрах в ИК области выше 4000 нм.

В ЭСП ионов остальных РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) присутствуют характерные полосы поглощения в ближней УФ, видимой и ближней ИК областях. Для указанных элементов было выполнено отнесение электронных переходов, определены их энергии. Полученные результаты не противоречат концепции существования в расплавах шестикоординированных комплексных соединений LnCl_6^{3-} . Для иона иттербия также была определена величина штарковского расщепления возбуждённого состояния $F_{5/2}$ при 550 °С, составившая около 270 см^{-1} (34 МэВ).

Исследование влияния температуры на ЭСП РЗЭ показало, что увеличение температуры расплава приводит к уменьшению интенсивности пиков, кроме пиков, соответствующих сверхчувствительным переходам, на которые температура оказывает слабое влияние. Уменьшение интенсивности спектральных полос с ростом температуры, по-видимому, объясняется возрастанием заселенности возбужденных орбиталей.

С целью подтвердить возможность использования электронной спектроскопии поглощения для исследования процессов с участием РЗЭ в расплавах хлоридов щелочных металлов, были проведены эксперименты по проверке закона Бера. По результатам экспериментов были получены зависимости оптической плотности от концентрации РЗЭ для разных значений длины волны, которые показали, что оптическая плотность расплава возрастает линейно с концентрацией РЗЭ, по крайней мере, до 0,5 моль/дм³ (максимальной концентрации, использованной в работе).

СОВМЕСТНАЯ СОРБЦИЯ СКАНДИЯ И ТОРИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

Свирский И.А., Титова С.М.^{*}, Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

^{*}E-mail: s.m.titova@urfu.ru

JOINT SORPTION OF SCANDIUM AND THORIUM BY PHOSPHORUS CONTAINING ION-EXCHANGE BEADS

Svirsky I.A., Titova S.M.^{*}, Kirillov E.V., Smirnov A.L., Rychkov V.N.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The possibility of scandium recovery from sulfuric acid solutions by phosphorus containing ion-exchangers in presence of thorium was explored. The ampholyte Tulsion CH 93 had a largest value of scandium capacity. Increasing of thorium content in solution resulted in decrease of scandium recovery. Dynamic sorption parameters were identical for both elements. Scandium recovery in presence of thorium by phosphorus containing ion-exchangers is possible, but this requires additional separation of elements.